

Biodegradable incrustation inhibitors for textile detergents - comprise oligo:saccharide co:builders with carboxyl end groups

Patent Number : DE19600018

International patents classification : C11D-003/22 C11D-003/386 C11D-003/395 C11D-003/43 D06L-001/12 D06L-003/00

• Abstract :

DE19600018 A Washing or cleaning agents containing surfactants, inorganic builders, oxygen-based bleaching agents, bleach activators and / or enzymes - contain oligosaccharide (co)builders (A) with -COOH groups at their original reducing ends instead of -CH(OH)-CHO groups. Also claimed are (i) the use of (A) as incrustation inhibitors in textile detergents, (ii) the use of (A) as incrustation inhibitors in aqueous solutions for washing textiles, and (iii) a washing process for textiles using aqueous solutions (preferably of surfactants) that contain (A).

USE - None given.

ADVANTAGE - Improved biodegradability compared with synthetic polymers based on unsaturated mono- or dicarboxylic acids and improved incrustation inhibition properties compared with standard acrylic acid - maleic acid copolymer cobuilders. (Dwg.0/0)

EP-874890 B Washing or cleaning agents containing surfactants, inorganic builders, oxygen-based bleaching agents, bleach activators and / or enzymes - contain oligosaccharide (co)builders (A) with -COOH groups at their original reducing ends instead of -CH(OH)-CHO groups. Also claimed are (i) the use of (A) as incrustation inhibitors in textile detergents, (ii) the use of (A) as incrustation inhibitors in aqueous solutions for washing textiles, and (iii) a washing process for textiles using aqueous solutions (preferably of surfactants) that contain (A).

USE - None given.

ADVANTAGE - Improved biodegradability compared with synthetic polymers based on unsaturated mono- or dicarboxylic acids and improved incrustation inhibition properties compared with standard acrylic acid - maleic acid copolymer cobuilders.

• Publication data :

Patent Family : DE19600018 A1 19970710 DW1997-33 C11D-003/22 8p * AP: 1996DE-1000018 19960103
WO9725399 A1 19970717 DW1997-34 C11D-003/22 Ger 24p
AP: 1996WO-EP05713 19961219 DSNW: JP KR US DSRW: AT
BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
EP-874890 A1 19981104 DW1998-48 C11D-003/22 Ger FD:
Based on WO9725399 AP: 1996EP-0944014 19961219; 1996WO-EP05713 19961219 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL
EP-874890 B1 20000216 DW2000-14 C11D-003/22 Ger FD:
Based on WO9725399 AP: 1996EP-0944014 19961219; 1996WO-EP05713 19961219 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL
DE59604471 G 20000323 DW2000-22 C11D-003/22 FD: Based
on EP-874890; Based on WO9725399 AP: 1996DE-5004471
19961219; 1996EP-0944014 19961219; 1996WO-EP05713
19961219
JP2000502742 W 20000307 DW2000-23 C11D-003/22 19p FD:
Based on WO9725399 AP: 1996WO-EP05713 19961219; 1997JP-0524793 19961219
ES2143800 T3 20000516 DW2000-31 C11D-003/22 FD: Based
on EP-874890 AP: 1996EP-0944014 19961219

US6187055 B1 20010213 DW2001-11 C11D-003/22

FD: Based on WO9725399 AP: 1996WO-EP05713 19961219;
1998US-0091979 19980803

Priority n° : 1996DE-1000018 19960103

Covered countries : 20

Publications count : 8

Cited patents : DE2233977; DE2521133; DE4228786;
WO9218542; WO9308251;

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : KOTTWITZ B; POETHKOW J; UPADEK H

• Accession codes :

Accession N° : 1997-351941 [33]
Sec. Acc. n° CPI : C1997-113902

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D05-A02 D11-A01A1
D11-A01B D11-A01F1 D11-B01D D11-
B02 D11-B03 D11-B04 D11-B08 D11-B15
D11-B16 E07-A02D E07-A02H
Derwent Classes : D16 D25 E19
Compound Numbers : 9733-A0601-U
9733-A0602-U

• Update codes :

Basic update code : 1997-33
Equiv. update code : 1997-34; 1998-48;
2000-14; 2000-22; 2000-23; 2000-31; 2001-
11

.

.

.

.

.

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 196 00 018 A 1**

51 Int. Cl.⁶:
C 11 D 3/22
C 11 D 3/395
C 11 D 3/386
C 11 D 3/43
D 06 L 1/12
// C07H 3/06

21 Aktenzeichen: 196 00 018.1
22 Anmeldetag: 3. 1. 96
43 Offenlegungstag: 10. 7. 97

DE 196 00 018 A 1

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Kottwitz, Beatrix, Dr., 40593 Düsseldorf, DE;
Poethkow, Jörg, 40229 Düsseldorf, DE; Upadek,
Horst, Dr., 40883 Ratingen, DE

54 Waschmittel mit bestimmten oxidierten Oligosacchariden

57 Beim Einsatz sogenannter biologisch abbaubarer Builder-
substanzen, worunter in der Natur vorkommende Stoffe
oder möglichst gering abgewandelte Derivate von derartigen
Naturstoffen verstanden werden, von denen man annimmt,
daß sie eine bessere Abbaubarkeit aufweisen als syntheti-
sche Polymere ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren,
sucht man immer noch nach möglichst wirksamen Substan-
zen. Es wurde gefunden, daß man vorteilhafterweise als
Builder- beziehungsweise Cobuilderkomponente ein Oligo-
saccharid einsetzen kann, welches an seinem ursprünglich
reduzierenden Ende statt der Gruppe -CH(OH)-CHO eine
Gruppe -COOH aufweist.

DE 196 00 018 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel, die als Builder- oder Cobuilderkomponente ein Oligosaccharid enthalten, welches am reduzierenden Ende derart modifiziert worden ist, daß dort an Stelle einer Hydroxymethylenaldehyd-Einheit eine Carboxyl-Einheit vorliegt.

Wasch- und Reinigungsmittel enthalten normalerweise neben den für die Wasch- beziehungsweise Reinigungsleistung unverzichtbaren Tensiden auch sogenannte Buildersubstanzen, welche die Aufgabe haben, die Leistung der Tenside zu unterstützen, indem sie Härtebildner, das heißt im wesentlichen Calcium- und Magnesiumionen, so aus der Waschlauge eliminieren sollen, daß sie nicht in negativer Weise mit den Tensiden wechselwirken. Ein bekanntes Beispiel für solche, die Primärwaschkraft verbessernden Buildersubstanzen ist Zeolith Na-A, welcher bekanntermaßen in der Lage ist, mit insbesondere Calciumionen so stabile Komplexe zu bilden, daß deren Reaktion mit wasserhärtebildenden Anionen, insbesondere Carbonat, zu unlöslichen Verbindungen unterdrückt wird. Zusätzlich sollen die Builder, insbesondere in Textilwaschmitteln, die Wiederablagerung des von der Faser oder allgemein von der zu reinigenden Oberfläche abgelösten Schmutzes wie auch durch die Reaktion von wasserhärtebildenden Kationen mit wasserhärtebildenden Anionen sich bildenden unlöslichen Verbindungen auf das gereinigte Textil beziehungsweise die Oberfläche verhindern. Zu diesem Zweck setzt man üblicherweise sogenannte Co-Builder, in der Regel polymere Polycarboxylate, ein, die neben ihrem Beitrag zum Sekundärwaschvermögen vorteilhafterweise auch eine Komplexbildung gegen die wasserhärtebildenden Kationen aufweisen.

Die vorliegende Erfindung will einen Beitrag zum Einsatz sogenannter biologisch abbaubarer Buildersubstanzen leisten, worunter in der Natur vorkommende Stoffe oder möglichst gering abgewandelte Derivate von derartigen Naturstoffen verstanden werden, von denen man annimmt, daß sie eine bessere Abbaubarkeit aufweisen als synthetische Polymere ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren.

Gegenstand der Erfindung ist ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Tensid, anorganischen Builder, Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, Bleichaktivator und/oder Enzym, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es als Builder- beziehungsweise Cobuilderkomponente ein Oligosaccharid enthält, welches an seinem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe $-\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ eine Gruppe $-\text{COOH}$ aufweist.

Besonders überraschend ist, daß ein solches oxidativ modifiziertes Oligosaccharid unter Textilwaschbedingungen bei mindestens ebenso guten Aschewerten und mindestens ebenso guter Inkrustationsinhibierung eine deutlich bessere Vergrauungsinhibierung aufweist als übliche Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymere. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Oligosacchariden, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$ eine Gruppe $-\text{COOH}$ enthalten, als Vergrauungsinhibitoren in Waschmitteln und wäßrigen Waschlösungen für die Textilwäsche. Ein Waschverfahren für Textilien in wäßriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte unter Einsatz der genannten modifizierten Oligosaccharide als Vergrauungsinhibitoren ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Bevorzugtes Monomer im nach oxidativer Modifikation erfindungsgemäß einzusetzenden Builder beziehungsweise Cobuilder ist Glukose. Der mittlere Oligomerisierungsgrad, der als analytisch zu ermittelnde Größe auch gebrochene Zahlenwerte annehmen kann, liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10.

Das erfindungsgemäß als Builder beziehungsweise Cobuilder eingesetzte Oligosaccharid ist an seinem ursprünglich reduzierenden Ende oxidativ unter Verlust eines C-Atoms modifiziert worden. Falls das ursprünglich reduzierende Ende des Oligosaccharids eine Anhydroglukose-Einheit gewesen ist, liegt nach Modifikation eine Arabinonsäure-Einheit vor:



Diese oxidative Modifikation kann beispielsweise mit Hilfe von Fe-, Cu-, Ag-, Co- oder Ni-Katalysatoren, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 beschrieben, mit Hilfe von Pd-, Pt-, Rh- oder Os-Katalysatoren, wie in der europäischen Patentschrift EP 0 232 202 beschrieben, oder mittels eines Chinon/Hydrochinon-Systems im Alkalischen unter Zusatz von Sauerstoff und gegebenenfalls Nachbehandlung mit Wasserstoffperoxid erfolgen.

Bei dem mittels derartiger Oxidationsverfahren modifizierbaren Oligosaccharid-Ausgangsstoff handelt es sich vorzugsweise um ein Oligosaccharid mit einem Dextrose-Equivalent (DE) im Bereich von 20 bis 50, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind insbesondere sogenannte Glukosesirupe (DE 20-37) und Dextrine, die beide durch partielle Hydrolyse von Stärke, die nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden kann, zugänglich sind und die als solche oder in höherpolymerer Form, beispielsweise als Stärke in obengenannten Oxidationsverfahren eingesetzt werden können, wenn unter den Bedingungen der Oxidation auch ein entsprechender Abbau der Polymerkettenstruktur der Stärke stattfindet.

In erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln ist vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-% des oxidativ modifizierten Oligosaccharids, das normalerweise in Form seines Alkalisalzes eingesetzt wird, enthalten. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Waschverfahrens sind Konzentrationen an oxidativ modifiziertem Oligosaccharid in der Waschlösung von 0,001 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, die als insbesondere teilchenförmige Feststoffe, Pasten, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoff im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, zusätzliche Buildersubstanzen, Sequen-

strierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, Abrasivmittel sowie Farb- und Duftstoffe, enthalten.

Vorzugsweise enthält ein erfindungsgemäßes Mittel zusätzlich zum oxidativ modifiziert n Oligosaccharid einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen (Haupt-)Builder. Buildersubstanzen sind insgesamt in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten.

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P und gegebenenfalls Zeolith X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1 : 1,1 bis 1 : 12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1 : 2 bis 1 : 2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1 : 1,9 bis 1 : 2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ · y H₂O) bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ-Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 4 : 1 bis 10 : 1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 2 : 1.

Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Nitriotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Amino-tris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃—C₆-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃—C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann in Derivat einer C₄—C₆-Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C₄—C₆-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist.

Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, in denen kurzkettige Carbonsäuren, beispielsweise von C₁—C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol verestert sind. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei

60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 3 : 1 und insbesondere 2 : 1 und 2,5 : 1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Unter diesen besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3000 und 10 000 auf. Weitere Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren gelangen in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, zum Einsatz.

Durch den Einsatz von wie oben beschrieben oxidativ modifizierten Oligosacchariden ist es möglich, auf derartige konventionelle organische Co-BUILDER vollständig zu verzichten, ohne daß man Einbußen der Leistung des Wasch- oder Reinigungsmittels erleidet. Gewünschtenfalls können die genannten konventionellen organischen Buildersubstanzen in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 4 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxyierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkylsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

Derartige Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten. In erfindungsgemäßen Mitteln für die Reinigung von Geschirr können die genannten Untergrenzen jedoch unterschritten werden; der Tensidgehalt in derartigen Mitteln liegt vorzugsweise bei 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-%.

Als Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, die in erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, kommen insbesondere organische Persäuren, Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- beziehungsweise Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Falls ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind sie in Mengen von vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten, wobei Natriumpercarbonat besonders bevorzugt ist. Es kann nach bekannten Verfahren hergestellt und gewünschtenfalls in granularer Form konfektioniert beziehungsweise stabilisiert werden, wie es zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 91/15423, WO 92/17400, WO 92/17404, WO 93/04159, WO 93/04982, WO 93/20007, WO 94/03553, WO 94/05594, WO 94/14701, WO 94/14702, WO 94/24044, WO 95/02555, WO 95/02672, WO 95/06615, WO 95/15291 oder WO 95/15292 bekannt ist. Bevorzugt setzt man ein mit speziellen Boraten stabilisiertes Alkalipercarbonat, wie aus den europäischen Patentanmeldungen EP 459 625, EP 487 256 oder EP 567 140 bekannt, oder ein mit einer Kombination von Alkalisalzen umhülltes Alkalipercarbonat, wie aus den

europäischen Patentanmeldungen EP 623 553 oder EP 592 969 bekannt, ein.

Zu den gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Bleichaktivatoren gehören insbesondere Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder Peroxycarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben. Geeignet sind insbesondere Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen aufweisen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethyldiamin (TAED), acylierte Glykolyure, insbesondere Tetraacetyl-glykolyuril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Bleichaktivatorkombinationen können eingesetzt werden. Zusätzlich oder anstatt derartiger Bleichaktivatoren können als sogenannte Bleichkatalysatoren Salze beziehungsweise Komplexe von Übergangsmetallen, wie Mn, Co, oder Fe eingesetzt werden.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Hemicellulasen, Xylanasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzymstabilisatoren, zusätzliche Vergrauungsinhibitoren wie Carboxymethylcellulose, Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylpyrrolidin-N-oxid, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate.

Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Enzyme, Bleichmittel und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 592 bekanntes, einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Flüssige beziehungsweise pastöse erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel in Form von üblichen Lösungsmitteln enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Beispiele

Beispiel 1

Primärwaschkraft

Zu einem Basiswaschmittel BW, enthaltend 15 Gew.-% einer 2 : 1-Mischung aus Natriumalkylbenzolsulfonat und Natriumfettalkylsulfat, 1 Gew.-% Seife, 4 Gew.-% 5-fach ethoxylierten C_{12/18}-Alkohol, 25 Gew.-% Zeolith Na-A, 16 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat, 6 Gew.-% TAED und auf 100 Gew.-% Enzymgranulate, Schauminhibitorgranulat, Wasser und Salze wurden, bezogen auf das Basiswaschmittel, 5,5 Gew.-% am reduzierenden Ende oxidativ modifizierter Oligosaccharid-Co-BUILDER B1 mit mittlerem Oligomerisierungsgrad ca. 2,5 (M1), 5,5 Gew.-% am reduzierenden Ende oxidativ modifizierter Oligosaccharid-Co-BUILDER B2 mit mittlerem Oligomerisierungsgrad ca. 15 (M2) beziehungsweise zum Vergleich 5,5 Gew.-% Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer (V1) gegeben.

Zur Bestimmung des Primärwaschvermögens wurde mit Staub/Hautfett (standardisierte Testanschmutzung) verunreinigtes Baumwollgewebe bei 90°C (Waschmitteldosierung 105 g; Wasserhärte 23°d) in einer Haushaltswaschmaschine (Miele® W914 Novotronic) gewaschen. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Remissionswerte in % (bestimmt unter Verwendung von Ba₂SO₄ als Weiß-Standard) als Ergebnis von Doppelbestimmungen

angegeben. Es zeigte sich, daß ein erfindungsgemäßes Mittel M1 oder M2 ein geringfügig besseres Primärwaschvermögen aufweist als ein Mittel V1, welches lediglich konventionellen organischen Co-Builder enthält.

Tabelle 1

Primärwaschkraft

Mittel	Remission [%]
M1	78,2
M2	77,4
V1	76,5

Beispiel 2

Bestimmung des Sekundärwaschvermögens

Saubere Gewebeprouben wurden 25mal unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen mit den Mitteln M1 beziehungsweise V1 gewaschen, anschließend getrocknet, eingewogen und verascht. Nach dem Erkalten wurde der Glührückstand zurückgewogen. In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die so erhaltenen Aschewerte, ausgedrückt in Prozent der Einwaage, angegeben. Zum Vergleich ist der Anfangswert (nicht gewaschenes Gewebe) mit angegeben.

Tabelle 2

Aschewerte [%]

Mittel	Asche [%] bei Gewebe		
	A	B	C
AW	0,37	0,12	1,05
M1	3,50	2,15	3,31
V1	4,12	2,36	3,45

Gewebe A: WFK-Testgewebe

B: Bleichnessel

C: Frottee

Zur Bestimmung der Inkrustation wurden wie oben beschrieben gewaschene Gewebeprouben ausgewogen und dann in einer 5%igen EDTA-Lösung mit einem Flottenverhältnis von 1 : 20 (Textileinwaage zu EDTA-Lösung) ausgekocht und anschließend mit destilliertem Wasser mehrmals gründlich gespült. Die Gewebe wurden getrocknet und wieder gewogen. Die Gewichtsdiiferenz der Proben vor und nach der Behandlung, ausgedrückt in Prozent der Einwaage, ergibt die lösliche Inkrustation.

Die exkrustierten Gewebeabschnitte wurden anschließend wie oben beschrieben verascht. Die ermittelten Werte stellen die Restasche (unlösliche Anteile) dar.

Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Inkrustation und Restasche

Mittel	Inkrustation [%] bei Gewebe		Restasche [%] bei Gewebe	
	A	B	A	B
AW	2,69	2,00	0,13	0,05
M1	7,23	5,56	0,10	0,06
V1	8,25	5,69	0,12	0,05

Gewebe A: WFK-Testgewebe

B: Bleichnessel

Wie in Beispiel 1 angegeben, wurde die Remission der 25 mal mit dem jeweiligen Mittel gewaschenen Testgewebe bestimmt, um die durch die Waschvorgänge hervorgerufene Vergrauung der Gewebe festzustellen. In der nachfolgenden Tabelle 4 sind die gemessenen Remissionswerte (niedrige Werte bedeuten hohe Vergrauung) als Mittelwerte von Doppelbestimmungen aufgeführt.

Tabelle 4

Vergrauung [% Remission]

Mittel	bei Gewebe		
	A	B	C
AW	81,2	82,3	83,4
M1	73,2	75,7	75,6
V1	76,2	74,3	73,7

Gewebe A: WFK-Testgewebe

B: Bleichnessel

C: Frottee

Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Tensid, anorganischen Builder, Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, Bleichaktivator und/oder Enzym, dadurch gekennzeichnet, daß es als Builder- beziehungsweise Cobuilderkomponente ein Oligosaccharid enthält, welches an seinem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$ eine Gruppe $-\text{COOH}$ aufweist.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Oligomerisierungsgrad des modifizierten Oligosaccharids im Bereich von 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10 liegt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß am ursprünglich reduzierenden Ende des Oligosaccharids eine Arabinonsäure-Einheit vorliegt.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-% des oxidativ modifizierten Oligosaccharids enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% Builder, 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis

30 Gew.-% Tensid, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% Enzym und/oder nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-% wassermischbares Lösungsmittel enthält.

6. Mittel für die Reinigung von Geschirr nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß s 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tensid enthält.

7. Verwendung von Oligosacchariden, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$ eine Gruppe $-\text{COOH}$ aufweisen, als V rgrauungsinhibitoren in Waschmitteln für di Textilwäsche.

8. Verwendung von Oligosacchariden, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$ eine Gruppe $-\text{COOH}$ aufweisen, als Vergrauungsinhibitoren in wäßrigen Waschflotten für die Textilwäsche.

9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an oxidativ modifiziertem Oligosaccharid in der Waschflotte von 0,001 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% beträgt.

10. Waschverfahren für Textilien in wäßriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte, dadurch gekennzeichnet, daß man Oligosaccharide, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$ eine Gruppe $-\text{COOH}$ aufweisen, als Vergrauungsinhibitoren einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an oxidativ modifiziertem Oligosaccharid in der Waschflotte von 0,001 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% beträgt.